

16. 1. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP04/1306

REC'D 06 FEB 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月26日
Date of Application:

出願番号 特願2003-181925
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-181925]

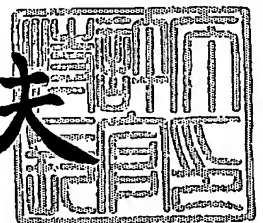
出願人 日本化薬株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3106221

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 NKS2579
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K
【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8 日本化薬株式会社 機能
化学品開発研究所内

【氏名】 池田 征明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8 日本化薬株式会社 機能
化学品開発研究所内

【氏名】 倉田 高明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8 日本化薬株式会社 機能
化学品開発研究所内

【氏名】 土田 哲平

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【電話番号】 03-3237-5234

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 9304

【出願日】 平成15年 1月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1



【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

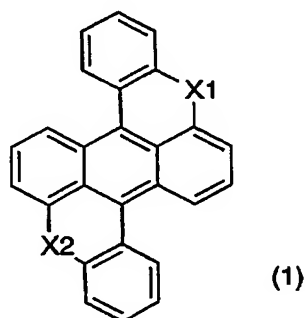
【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極と陰極の間に、1 層または複数層の有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子であって、前記有機薄膜が下記一般式 (1) に示す基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子

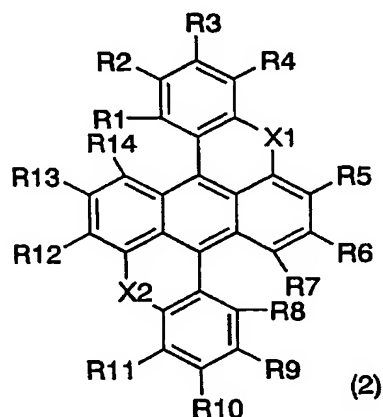
【化 1】



(式 (1) において、X 1 および X 2 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子または NR 15 を表す。R 15 は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基または置換基を有してもよい芳香族残基を表す。)

【請求項 2】 式 (1) に示す基本骨格を有する化合物が下記一般式 (2) に示す化合物である請求項 1 に記載の発光素子

【化 2】



(式 (2) において、X 1、X 2 は一般式 (1) におけるのと同じ意味を表す。又、R 1 から R 14 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R 1 から R

15の置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。)

【請求項3】一般式(2)においてX1およびX2が酸素原子である請求項2に記載の発光素子

【請求項4】一般式(2)においてR1~R4、R8~R11の近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成している請求項2または3に記載の発光素子

【請求項5】一般式(2)におけるR3とR4および/またはR10とR11が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成する請求項2から4のいずれか一項に記載の発光素子

【請求項6】一般式(2)におけるR1~R14の置換基が置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素残基または置換もしくは未置換の芳香族残基である請求項2から5のいずれか一項に記載の発光素子

【請求項7】有機薄膜が少なくとも正孔輸送層と発光層との積層構造を有する請求項1から6のいずれか一項に記載の発光素子

【請求項8】陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極の順で積層されていることを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の発光素子

【請求項9】一般式(1)に示す基本骨格を有する化合物を発光層として用いることを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の発光素子

【請求項10】一般式(1)に示す基本骨格を有する化合物を発光層に添加するドーパントとして用いることを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の発光素子

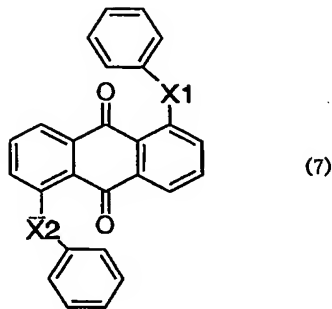
【請求項11】マトリクスおよび/またはセグメント方式によって表示するディスプレイであることを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の発光素子

【請求項12】青色~緑色の発光材料を併用することにより白色発光させることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の発光素子

【請求項13】下記一般式(7)の式で示す基本骨格を有する化合物を、スルホン酸系化合物の存在下閉環することを特徴とする、請求項1に記載の一般式(1

）に示される基本骨格を有する化合物の製造方法

【化 3】



(式 (7) において X 1、X 2 は前記と同じ意味を表す。)

【請求項 14】スルホン酸系化合物が硫酸、置換基を有しても良いアルキルスルホン酸、置換基を有しても良いアリールスルホン酸である請求項 13 に記載の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】


本発明は、通電によって層状に形成した有機化合物が発光する、有機薄膜を利用した発光素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

この種の有機薄膜を利用した発光素子の構成は、陰極である金属電極と陽極である透光性の透明電極との間に、互いに積層された有機蛍光体薄膜(発光層)及び正孔輸送層が配された 2 層構造(シングルヘテロ構造)のもの及び、金属電極と透明電極との間に互いに積層された電子輸送層、発光層及び正孔輸送層が配された 3 層構造(ダブルヘテロ構造)のものが知られている。ここで、正孔輸送層は、陽極から正孔を注入させやすくする機能と電子をブロックする機能とを有し、電子輸送層は、陰極から電子を注入させやすくする機能を有している。

これら有機薄膜を利用した発光素子において、透明電極の外側にはガラス、プラ



スチック及び適宜の材料を用いた基板が配されている。金属電極から注入された電子と透明電極から注入された正孔が両極に挟まれた有機薄膜内で再結合することにより、励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電極及び硝子基板を介して外部に放出される。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、発光させる材料を選ぶことによる多色発光が特徴である。

【0003】

イーストマンコダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層兼電子輸送層であるトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものである。

【0004】

現在、フルカラーでディスプレイを作るためには青、緑および赤の発光の素子を塗りわけして、それぞれ作成したデバイスが検討されているが、そのなかで低分子化合物を蒸着した緑色発光材料が最も完成度が高く、輝度、耐久性など実用性の高いレベルとなっている。しかし赤色発光材料と青色発光材料、特に赤色発光材料において耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものがないことが問題となっている。また、マルチカラーのディスプレイを作成するために、比較的高効率の橙色の素子が作られているが、これにおいても効率は十分ではなく、また高価な材料を用いて素子を作成している現状にある。さらに素子の劣化等の問題等より白色発光を利用した素子の開発も盛んに行われているが、この白色発光材料においても耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものがないことが問題となっている。

【0005】

赤色発光材料としては、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンなどのペリレン系、ポルフィリン系、ユーロピウム錯体、ジュロリジン置換スチリル化合物（例えば特許文献1参照）などが挙げられる。

【0006】

また、ドーピングという方法、つまりホスト材料の中に微量の赤色蛍光化合物をドーパントとして含有させて、発光色（発光の波長）を所望の色に変化させる方

法もある。ホスト材料としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体を始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ビス（10-ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体、ジアリールプタジエン誘導体、スチルベン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ペリノン誘導体などがあげられる。その中にドーパントとして4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM）、金属フタロシアニン（MgPc、AlPcClなど）化合物、スクアリリウム化合物、クマリン系化合物（例えば特許文献2参照）、ビオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF₄錯体（例えば特許文献3参照）等赤色蛍光化合物をドーピングすることによって赤色発光させている。

【0007】

しかし、従来技術に用いられるこれら発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）には、発光効率が低く高い輝度が得られないものや、ドーピングしても色純度が悪くオレンジがかった発光しか得られないものや、耐久性が低く素子寿命の短いものが多く、色純度と輝度が両立したものが少ないことが大きな問題であった。またオレンジ色発光の素子においても効率が十分でない現状がある。さらには、高い輝度で発光効率が高く色純度の良い白色発光素子も少なかった。

【0008】


また、骨格構造として前記一般式（7）で示される化合物を閉環して、骨格構造として前記一般式（1）で示される化合物を得る方法としては、無水塩化アルミニウム-食塩中で溶融閉環させる方法（例えば、非特許文献1参照）、無水塩化アルミニウム-食塩-ハイドロキノン中で溶融閉環させる方法（例えば、特許文献4及び非特許文献4参照）等が報告されている。しかしこれらの方法は、共に無溶媒で反応させるため作業性が悪く、かつ副生成物として一般式（1）の塩化物を生成するため工業的な方法ではなかった。

【0009】

【特許文献1】

特開2001-43974号公報

【特許文献2】



特開平 10-060427 号公報

【特許文献 3】

特開平 11-176572 号公報

【特許文献 4】

特開平 6-56777 号公報

【非特許文献 1】

E. Clar, W. Kelly, D. G. Stewart, J. W. Wright, J. Chem. Soc., (1956), 2652

【非特許文献 2】

時田、新井、大岡、西 日本化学会誌, 1989, (5), 876

【非特許文献 3】

J. Photopolym. Sci. Technol., 11, 41 (1998)

【非特許文献 4】

時田, 新井, 戸谷, 西, 日本化学会誌, 1988, (5), 814

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような問題を解決し、発光効率が高い橙～赤色発光素子と白色素子のための発光材料（ホスト材料およびドーピング材料）及び高輝度かつ高い色純度の発光素子を提供することを目的とする。

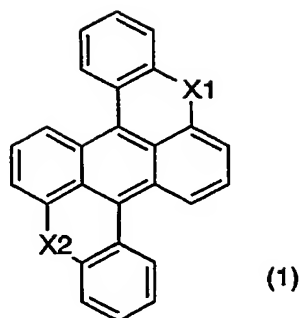
【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、特定の化合物を赤色発光素子用材料として用いることにより前記課題が解決されることを見出し本発明を完成させたものである。即ち本発明は、

(1) 陽極と陰極の間に、1層または複数層の有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子であって、前記有機薄膜が下記一般式(1)に示す基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子、

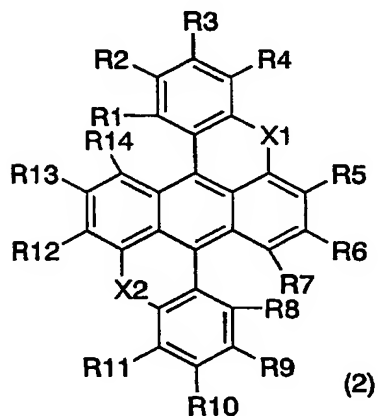
【化 4】



(式 (1) において、X 1 および X 2 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子または NR 15 を表す。R 15 は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基または置換基を有してもよい芳香族残基を表す。)

(2) 式 (1) に示す基本骨格を有する化合物が下記一般式 (2) に示す化合物である (1) に記載の発光素子、


【化 5】



(式 (2) において、X 1、X 2 は一般式 (1) におけるのと同じ意味を表す。又、R 1 から R 14 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R 1 から R 15 の置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。)

(3) 一般式 (2) において X 1 および X 2 が酸素原子である (2) に記載の発光素子、

(4) 一般式 (2) において R 1 ~ R 4、R 8 ~ R 11 の近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成している (2) または (3) に記載



の発光素子、

(5) 一般式 (2) における R 3 と R 4 および／または R 10 と R 11 が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成する (2) から (4) のいずれか一項に記載の発光素子、

(6) 一般式 (2) における R 1 ～ R 14 の置換基が置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素残基または置換もしくは未置換の芳香族残基である (2) から (5) のいずれか一項に記載の発光素子、

(7) 有機薄膜が少なくとも正孔輸送層と発光層との積層構造を有する (1) から (6) のいずれか一項に記載の発光素子、

(8) 陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極の順で積層されていることを特徴とする (1) から (7) のいずれか一項に記載の発光素子、

(9) 一般式 (1) に示す基本骨格を有する化合物を発光層として用いることを特徴とする (1) から (8) のいずれか一項に記載の発光素子、

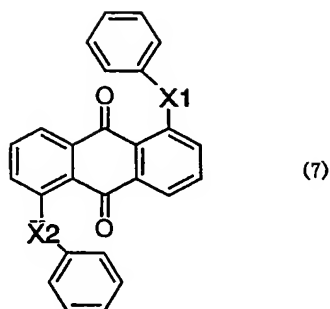
(10) 一般式 (1) に示す基本骨格を有する化合物を発光層に添加するドーパントとして用いることを特徴とする (1) から (9) のいずれか一項に記載の発光素子、

(11) マトリクスおよび／またはセグメント方式によって表示するディスプレイであることを特徴とする (1) から (10) のいずれか一項に記載の発光素子、

(12) 青色～緑色の発光材料を併用することにより白色発光させることを特徴とする (1) から (11) のいずれか一項に記載の発光素子、

(13) 下記一般式 (7) の式で示す基本骨格を有する化合物を、スルホン酸系化合物の存在下閉環することを特徴とする、(1) に記載の一般式 (1) に示される基本骨格を有する化合物の製造方法、

【化6】



(式 (7) において X 1、X 2 は前記と同じ意味を表す。)

(14) スルホン酸系化合物が硫酸、置換基を有しても良いアルキルスルホン酸、置換基を有しても良いアリールスルホン酸である (13) に記載の製造方法、に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明を詳細に説明する。

本発明の発光素子の構成をまず説明してから各要素を説明する。

本発明において使用しうる陽極としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが挙げられ、特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが好ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できるものであれば限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましい。例えば $300\ \Omega/\square$ 以下の ITO 基板であれば素子電極として機能するが、 $10\ \Omega/\square$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが好ましい。ITO の厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $100\sim 300\text{ nm}$ の間で用いられる。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよく、 0.5 mm 以上の厚みがあれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよく、無アルカリガラスの方が好ましい。SiO₂

などのバリアコートを施したソーダライムガラスが市販されているのでこれを使用できる。また当然ガラス以外のプラスチックなどで出来た基板も使用が可能である。ITO膜形成方法としては、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法などが挙げられるが、特に制限を受けるものではない。

【0013】

陰極材料としては、電子を有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられ、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含むアルミニウムもしくは銀等の安定な金属との合金、或いはこれらを積層した構造を使用できる。積層構造の電極にはフッ化リチウムのような無機塩の使用も可能である。また、基板側でなく基板上方へ発光を取り出すため、低温で製膜可能な透明電極を使用しても良い。更に封止、保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれらの金属を含む合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素、酸化珪素、窒化酸化ケイ素、酸化ゲルマニウムなどの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子、フッ素系高分子などで保護し、酸化バリウム、五酸化リン、酸化カルシウム等の脱水剤と共に封止することが好ましい。

【0014】

本発明における有機薄膜は、陽極と陰極の電極間に、1層または複数層形成される。その有機薄膜に一般式(1)で表される化合物を含有せしめることにより、電気エネルギーにより発光する素子が得られる。

【0015】

本発明における有機薄層の構成は、1) 正孔輸送層／電子輸送性発光層、2) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層、3) 正孔輸送性発光層／電子輸送層、4) 正孔輸送層／発光層／正孔阻止層、5) 正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層、6) 正孔輸送性発光層／正孔阻止層／電子輸送層そして7) 1) ないし6) の組み合わせのそれぞれにおいて、正孔輸送層もしくは正孔輸送性発光層の前に

正孔注入層を更にもう一層付与した形態、更に8) 1) ないし7) の組み合わせにおいて使用する物質をそれぞれ混合して一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1) ~ 7) の多層積層構造の他に8) のようにバイポーラー性の発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

【0016】

正孔輸送層は正孔輸送性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合することにより形成され、正孔輸送性物質としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール) またはビス(N-アルキルカルバゾール) 類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましく使用できる。素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。陽極正孔注入性を向上するため正孔輸送剤と陽極の間に設ける正孔注入層としては、フタロシアニン誘導体、m-MTDATA等のスターバーストアミン類、高分子系ではPEDOT等のポリチオフェン誘導体等で作成されたものが挙げられる。

【0017】

本発明における電子輸送性材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが好ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピ

スチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0018】

正孔阻止層は正孔阻止性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合することにより形成され、正孔阻止性物質としてはバソフェナントロリン、バソキュプロイン等のフェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体などが好ましいが、正孔が陰極側から素子外部に流れ出てしまい発光効率が低下するのを阻止することができる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0019】

発光層は強い発光性を有する正孔輸送層、強い発光性を有する電子輸送層とも言い換えられるが、発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。

【0020】

本発明における有機薄膜のうち、発光層、正孔輸送層、電子輸送層の1層または複数層に骨格として式(1)で表される化合物を含有させることにより、電気エネルギーにより発光する素子が得られる。骨格として式(1)で表される化合物としては、式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【0021】

本発明における式(1)に示される基本骨格を有する化合物について説明する。式(1)において、X1およびX2はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはNR15を表す。R15は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族

炭化水素残基または置換基を有してもよい芳香族残基を表す。尚、一般式 (1) の化合物は環状に置換基を有していてもよい。

本発明における式 (2) で表される化合物について詳細に説明する。

式 (2) における X 1 および X 2 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子または NR 15 を表し、各々同一でも異なってもよい。好ましくは酸素原子、硫黄原子または NR 15 であり、更に好ましくは酸素原子または硫黄原子である。R 15 は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基または置換基を有してもよい芳香族残基を表す。以下の R 1 から R 14 の置換基で挙げているのと同じ、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基または置換基を有してもよい芳香族残基と同様である。

【0022】

R 1 から R 14 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。R 1 から R 14 の置換基としては特に制限はないが置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、置換基を有してもよい芳香族オキシ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルデヒド基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。このなかでも置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシル基、置換基を有してもよい芳香族オキシ基等が好ましい。さらに好ましくは置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシル基等が挙げられる。最も好ましくは置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基または置換基を有してもよい芳香族残基が挙げられる。

【0023】

置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基としては置換基を有してもよい飽和または不飽和の直鎖、分岐または環状の脂肪族炭化水素残基が挙げられ、炭素数は

1 から 20 が好ましい。飽和または不飽和の直鎖、分岐の脂肪族炭化水素残基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*s o-ブチル基、アリル基、*t*-ブチル基、*n*-ブテニル基などである。環状の脂肪族炭化水素残基として例えば炭素数 3 ないし 12 のシクロアルキル基、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基などが挙げられる。これらの脂肪族炭化水素残基は上記の置換基(アルキル基を除く)でさらに置換されていてもよい。さらに好ましくは置換基を有しても良い炭素数 1 から 6 のアルキル基である。

置換基を有してもよい芳香族残基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ベンゾピレンなどの芳香族炭化水素残基やピリジン、ピラジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、ピロール、インドール、イミダゾール、カルバゾール、チオフェン、フランなどの芳香族複素環残基、またこれらに置換基を有するベンゾキノン、アントラキノン、ピラン、ピリドンのようなものが挙げられる。好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジンなどの残基が挙げられる。特にベンゼン残基、ナフタレン残基が好ましい。

【0024】

アシル基としては例えば炭素数 1 ないし 10 のアルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数 1 ないし 4 のアルキルカルボニル基で具体的にはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。置換もしくは非置換アミノ基としてはアミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジ芳香族アミノ基等が挙げられ、モノまたはジメチルアミノ基、モノまたはジエチルアミノ基、モノまたはジプロピルアミノ基、モノまたはジフェニルアミノ基、またはベンジルアミノ基等が挙げられる。アルコキシル基としては、例えば炭素数 1 ないし 10 のアルコキシル基等が挙げられる。

アルコシアルキル基としては、例えば(炭素数 1 ないし 10 の)アルコキシ(炭素数 1 ないし 10 の)アルキル基等が挙げられる。

芳香族オキシ基としては、例えば(炭素数 6 ないし 20 の)フェノキシ基、ナフチルオキシ基等の芳香族炭化水素オキシ基やピリジルオキシ基、キノリルオキシ

基、チオフェンオキシ等の複素環オキシ基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては例えば炭素数 1 ないし 10 のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。

【0025】

また前記一般式 (2) において R 1 から R 14 及び R 15 はそれぞれ近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。好ましくは R 1 ~ R 4、R 8 ~ R 11 の近接する基どうしが互いに連結する場合、さらに好ましくは R 3 と R 4 および／または R 10 と R 11 が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成する場合である。置換基を有しても良い環の置換基としては、特に制限は無いが、前述の R 1 から R 14 が有しても良い置換基と同様である。

置換基を有しても良い環としてはベンゼン環やナフタレン環などの芳香族炭化水素環が増環したもの、シクロヘキサン環、シクロブタン環、シクロペンタン環などの脂肪族炭化水素環が増環したもの、ピリジン環、キノリン環、ピラン環、アザビシクロヘキサン環、インドール環、チアゾール環などの複素環が増環したものなどが挙げられる。好ましくはベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環が増環したものが挙げられ、特に好ましくはベンゼン環が増環されたものが挙げられる。またさらにここで形成された環が近接する置換基と結合して環を形成することが出来る。この場合の近接する基とは直ぐ隣の炭素原子が有する置換基だけでなく、立体的に結合しえる置換基であってもよい。

【0026】

上記一般式 (2) の化合物は非特許文献 1、2 などに記されている方法に準じて製造できる。またこの基本骨格を製造した後で、置換反応を行なうことにより製造することもできる。例えば非特許文献 3 に記されているように式 (1) で表される基本骨格をニトロ化し、ニトロ基を有する化合物が得られ、さらに還元しアミノ基を有する化合物が得られ、またこれを置換反応して置換アミノ基を有する化合物が得られたり、基本骨格を製造したあとハロゲン化やスルホン化した後、さらに置換反応を行なうことで目的の化合物を得ることが出来る。

【0027】

また、本発明の製造方法によって製造することもでき、それによって作業性がよく高純度に式(1)の基本骨格を有する化合物が得られる。以下に本発明の製造方法を説明する。

本発明の製造方法は、前記一般式(7)の基本骨格を有する化合物を、スルホン酸系化合物の存在下に閉環し、一般式(1)の基本骨格を有する化合物を製造するものである。

【0028】

本発明に用いることのできるスルホン酸系化合物としては、常温(25℃)で固体状のものでも使用できるが、常温で液体状のものの方が取扱いが容易で好ましい。具体的には、例えば硫酸、又はメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホンなどのアルキルスルホン酸、およびベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸類が挙げられる。好ましくは硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸が挙げられ、特に好ましくは硫酸、メタンスルホン酸である。これらは単独あるいは混合して用いることができる。これらスルホン酸の量は前記式(7)の化合物1重量部に対して通常0.1～100重量部、好ましくは2～30重量部である。

【0029】

本発明の製造方法において、反応助剤を使用しても良いし、その他の反応溶剤を混合して用いても良い。用いうる反応助剤としては、例えば五酸化二りん、フッ化水素、ポリりん酸、モレキュラーシーブなど閉環反応を促進するものが挙げられる。これら反応助剤の使用量はスルホン酸系化合物1重量部に対し通常0.001～1重量部、より好ましくは0.05～0.2重量部である。また用いうる反応溶剤としては、例えば水、及び酢酸、蟻酸、りん酸等の有機酸、メタノール、エチルセルソルブなどのプロトン性溶媒類、又は無水酢酸、DMI、DMFなどの非プロトン性極性溶媒類、又はヘキサン、デカン、シクロヘキサン、デカリンなどの炭化水素類、及びベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族系溶媒類が挙げられる。好ましくは水、酢酸、りん酸、トルエン、キシレン、無水酢酸であり、さらに好ましくは酢酸、りん酸、無水酢酸である。これら反応溶剤の使用量はスルホン酸系化合物1重量部に対して通常0.1～100重量

部、より好ましくは 0.5～10 重量部である。

【0030】

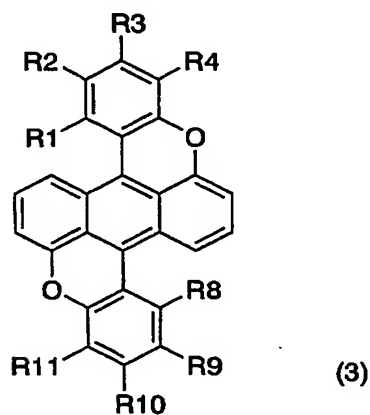
本発明の製造方法において、反応温度は通常 $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $110 \sim 160^{\circ}\text{C}$ で、反応時間は通常 0.5～6 時間程度である。本反応は常圧又は減圧下で行うことができる。反応が完結したら、必要に応じて水、アルコール等の溶液で希釈後、ろ過を行い目的物を分離する。その後必要に応じて溶剤等で洗浄し、化合物が得られる。必要に応じてシリカゲルクロマトグラフィー、再結晶等で精製することにより純度を向上させることができる。

【0031】

一般式 (2) に示した化合物の好適な例として、下記構造式のものが挙げられる。まず以下に R5-R7 および R12-R14 が水素原子で、X1 及び X2 が酸素原子である一般式 (3) の例を表 1 に挙げる。ここでフェニル基を Ph、4-メチルフェニル基を MPh、ナフチル基を Np、2-チエニル基を Th、2-ピリジル基を Py、シクロヘキシル基を Cy と示す。

【0032】

【化7】



【0033】

表 1

化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11
1	H	H	H	H	H	H	H	H
2	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H

3	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H	H
4	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3
5	H	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H
6	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H
7	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H	H
8	H	CH3	H	H	H	H	H	H
9	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
10	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
11	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
12	H	Np	H	H	H	Np	H	H
13	H	H	H	Np	H	H	H	Np
14	H	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H
15	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
16	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
17	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H	H
18	H	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H
19	H	Th	H	H	H	Th	H	H
20	H	Py	H	H	H	Py	H	H
21	H	CH3	H	H	H	Cy	H	H
22	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
23	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
24	H	Py	H	H	H	H	H	H
25	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
26	H	I	H	H	H	I	H	H
27	H	CN	H	H	H	CN	H	H
28	H	H	NO2	H	H	H	NO2	H
29	H	H	OH	H	H	H	OH	H
30	H	N(CH3)2	H	H	H	N(CH3)2	H	H
31	H	COOH	H	H	H	H	H	H

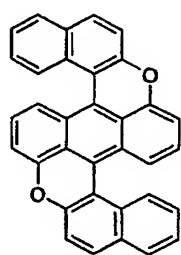
32	H	CHO	H	H	H	H	H	H
33	H	COOCH ₃	H	H	H	COOCH ₃	H	H
34	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
35	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
36	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
37	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
38	F	F	F	H	F	F	F	H
39	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph

【 0 0 3 4 】

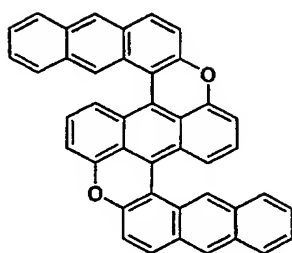
X 1 及び X 2 が酸素原子であるその他の化合物例を以下に列挙する。

【 0 0 3 5 】

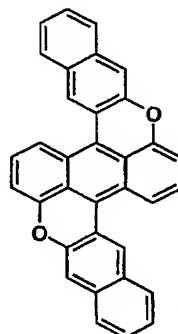
【化 8】



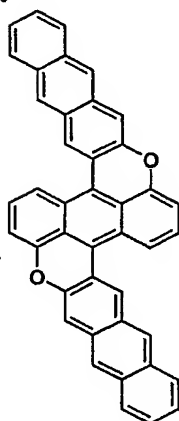
No.40



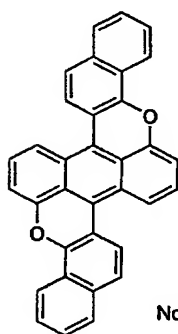
No.41



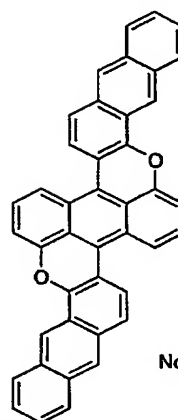
No.42



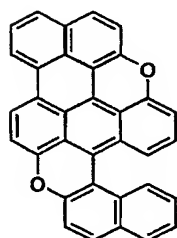
No.43



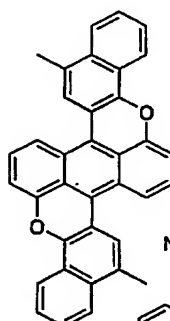
No.44



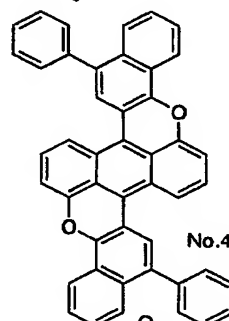
No.45



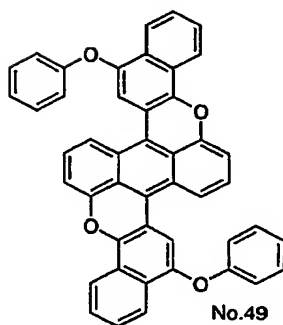
No.46



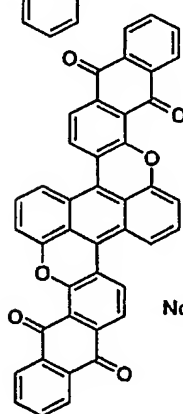
No.47



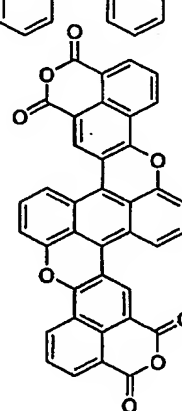
No.48



No.49



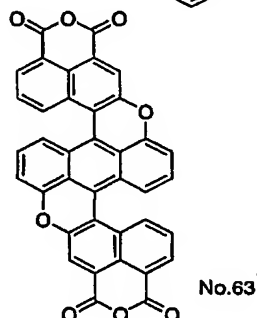
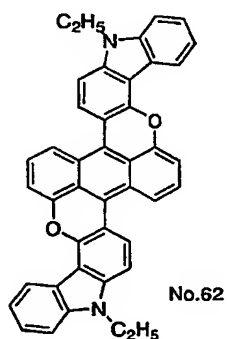
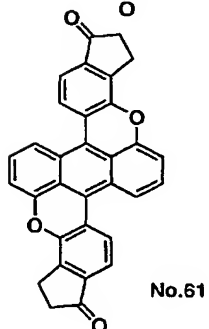
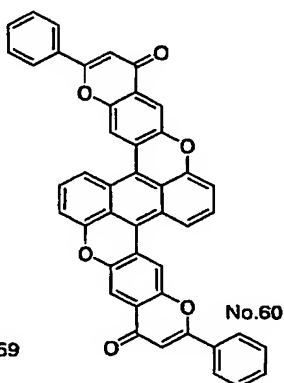
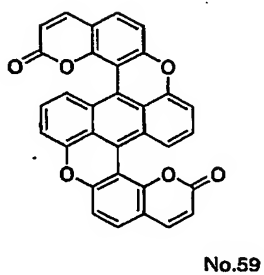
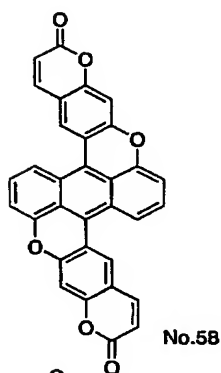
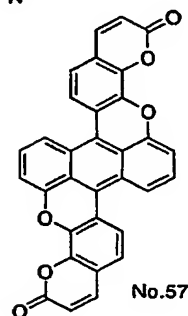
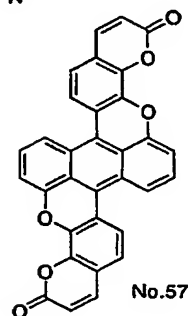
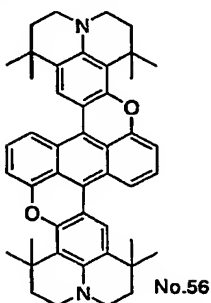
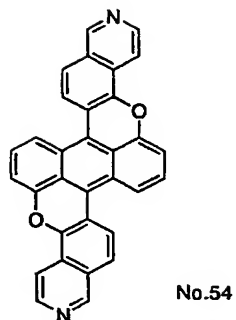
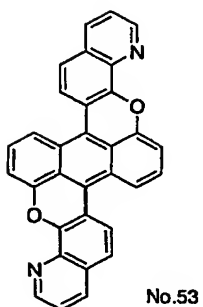
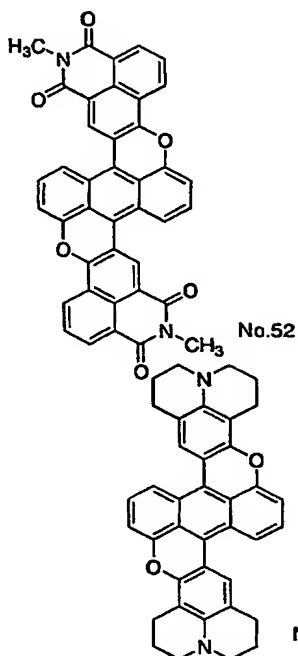
No.50



No.51

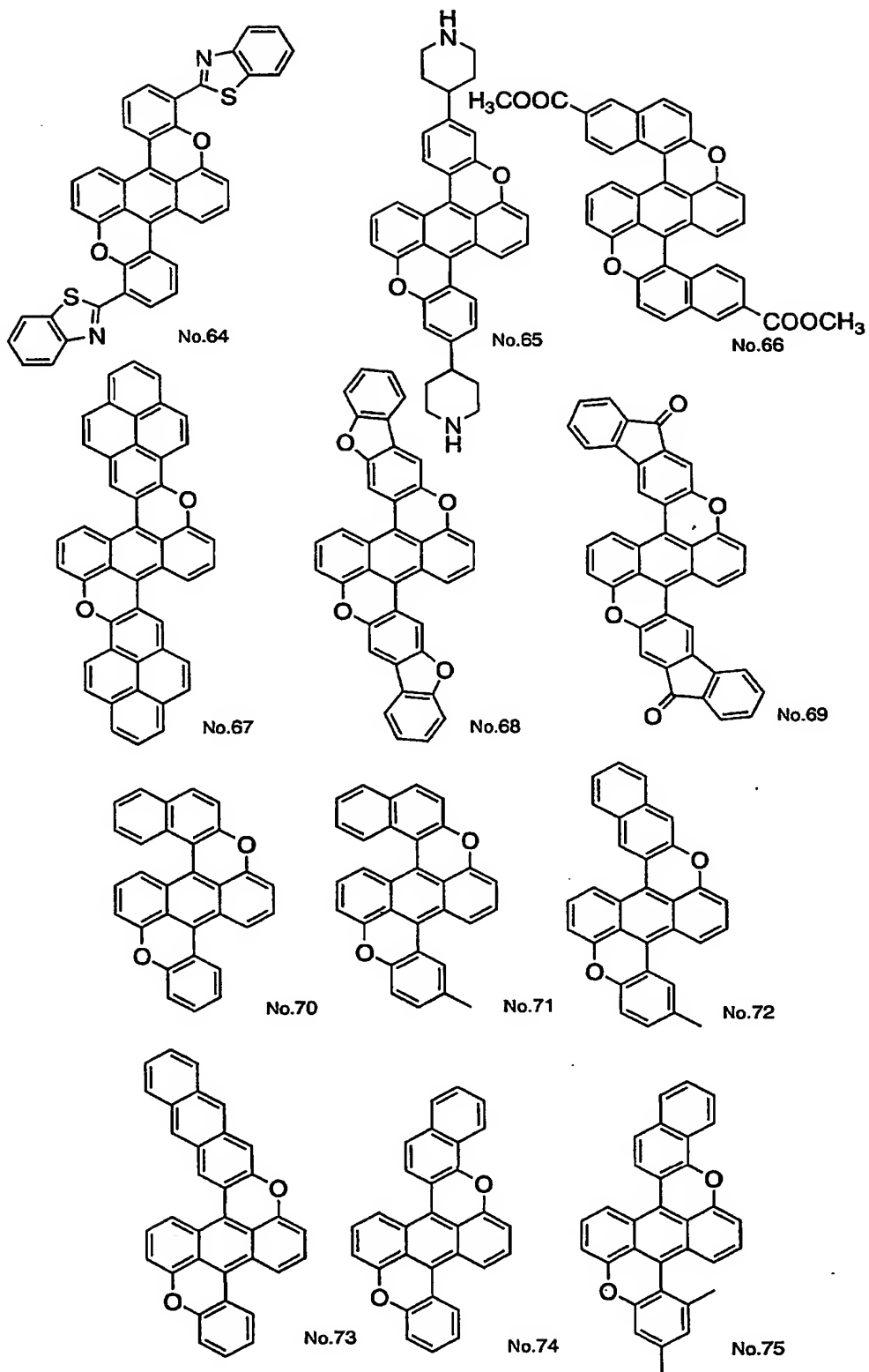
【 0 0 3 6 】

【化9】



【0037】

【化10】

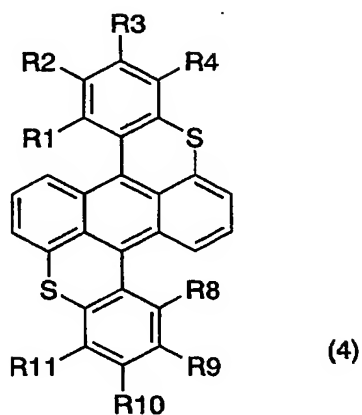


【0038】

以下に R 5 - R 7 および R 1 2 - R 1 4 が水素原子で、X 1 及び X 2 が硫黄原子である一般式 (4) の例を表 2 に挙げる。

【0039】

【化11】



【0040】

表 2

化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11
76	H	H	H	H	H	H	H	H
77	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H
78	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H	H
79	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3
80	H	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H
81	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H
82	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H	H
83	H	CH3	H	H	H	H	H	H
84	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
85	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
86	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
87	H	Np	H	H	H	Np	H	H
88	H	H	H	Np	H	H	H	Np
89	H	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H

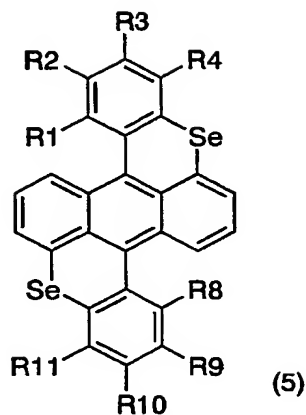
90	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
91	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
92	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H	H
93	H	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H
94	H	Th	H	H	H	Th	H	H
95	H	Py	H	H	H	Py	H	H
96	H	CH3	H	H	H	Cy	H	H
97	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
98	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
99	H	Py	H	H	H	H	H	H
100	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
101	H	I	H	H	H	I	H	H
102	H	CN	H	H	H	CN	H	H
103	H	H	NO2	H	H	H	NO2	H
104	H	H	OH	H	H	H	OH	H
105	H	N(CH3)2	H	H	H	N(CH3)2	H	H
106	H	COOH	H	H	H	H	H	H
107	H	CHO	H	H	H	H	H	H
108	H	COOCH3	H	H	H	COOCH3	H	H
109	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
110	CH3	CH3	CH3	H	CH3	CH3	CH3	H
111	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
112	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
113	F	F	F	H	F	F	F	H
114	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph

【0041】

以下に R 5 - R 7 および R 1 2 - R 1 4 が水素原子で、X 1 及び X 2 がセレン原子である一般式 (5) の例を表 3 に挙げる。

【0042】

【化12】



【0043】

表 3

化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11
115	H	H	H	H	H	H	H	H
116	H	CH3	H	H	H	CH3	H	H
117	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H	H
118	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3
119	H	H	C2H5	H	H	H	C2H5	H
120	CH3	H	CH3	H	CH3	H	CH3	H
121	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H	H
122	H	CH3	H	H	H	H	H	H
123	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
124	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
125	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
126	H	Np	H	H	H	Np	H	H
127	H	H	H	Np	H	H	H	Np
128	H	H	t-C4H9	H	H	H	t-C4H9	H
129	H	OPh	H	H	H	OPh	H	H
130	H	H	OPh	H	H	H	OPh	H
131	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H	H

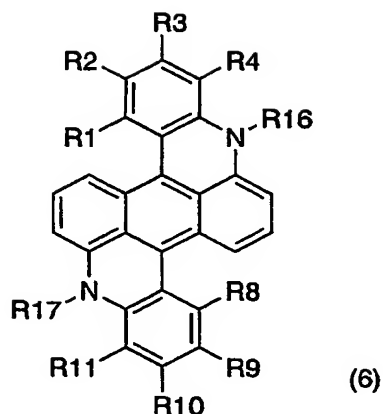
132	H	H	OCH3	H	H	H	OCH3	H
133	H	Th	H	H	H	Th	H	H
134	H	Py	H	H	H	Py	H	H
135	H	CH3	H	H	H	Cy	H	H
136	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
137	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
138	H	Py	H	H	H	H	H	H
139	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
140	H	I	H	H	H	I	H	H
141	H	CN	H	H	H	CN	H	H
142	H	H	NO2	H	H	H	NO2	H
143	H	H	OH	H	H	H	OH	H
144	H	N(CH3)2	H	H	H	N(CH3)2	H	H
145	H	COOH	H	H	H	H	H	H
146	H	CHO	H	H	H	H	H	H
147	H	COOCH3	H	H	H	COOCH3	H	H
148	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
149	CH3	CH3	CH3	H	CH3	CH3	CH3	H
150	H	COPh	H	H	H	COPh	H	H
151	H	COOPh	H	H	H	COOPh	H	H
152	F	F	F	H	F	F	F	H
153	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph

【0044】

以下にR5-R7およびR12-R14が水素原子で、X1及びX2がNR15である一般式(2)の例を挙げる。2つ存在するNR15をNR16とNR17とし、下記式(6)と書き改めて、表4に示した。表中、4MePhは4-メチルフェニル基、4PhPhは4-フェニルフェニル基、2PhPhは2-フェニルフェニル基、t-Buはt-ブチル基を示す。

【0045】

【化 13】



【0046】

表 4

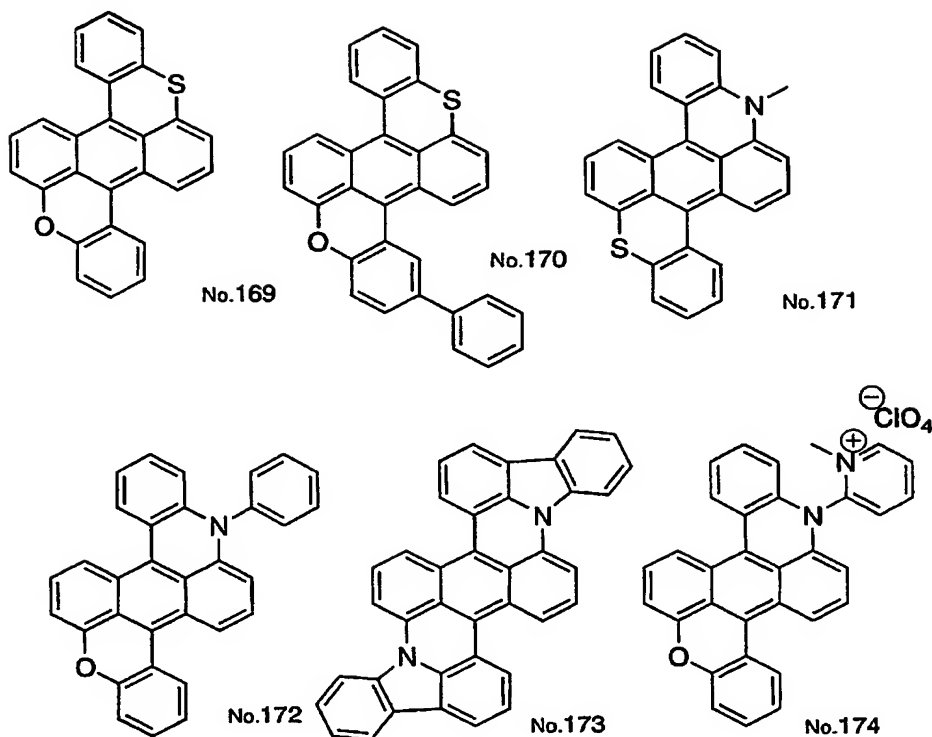
化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11	R16	R17
154	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
155	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃
156	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
157	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃
158	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₂ Br	CH ₂ Br
159	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph
160	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	Ph
161	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H	4MePh	4MePh
162	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	CH ₃	CH ₃
163	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H	4PhPh	4PhPh
164	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph	2PhPh	2PhPh
165	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H
166	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	CH ₃
167	H	H	H	H	H	H	H	H	t-Bu	t-Bu
168	H	Ph	H	H	H	H	H	H	Ph	H

【0047】

その他の化合物例を以下に列挙する。

【0048】

【化14】



【0049】

鮮明な赤色表示を行わせるためには、発光スペクトルのピーク波長が580 nm以上690 nm以下、より好ましくは600 nm以上670 nm以下の範囲内であり、半値幅が100 nm以下であることが好ましい。発光スペクトルは、単一ピークであることが好ましいが、場合によっては他のピークとの重なりによって複数の極大点を有したり、ピークの裾に肩が現れることもある。本発明において、ピーク波長とは発光中心波長に値する主ピークの波長であると定義している。

【0050】

一般式(1)で表される化合物は、橙色～赤色発光材料として用いることが出来る。特にドーパント材料として好適であるが、ホスト材料としても使用することが出来る。

ドーパント材料として使用する場合は、更に色純度の向上した赤色発光を得る為に基本骨格として一般式(1)で表される化合物を複数混合して用いたり、既知のドーパント材料の一種類以上を基本骨格として式(1)で表される化合物と混

合して用いることも可能である。混合する化合物の具体的としては従来から知られている、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのペリレン誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とする Eu 錯体などの希土類錯体、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM）やその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、スクアリリウム化合物、ビオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF₄錯体等のピロメテン誘導体などを用いることが出来るが特にこれらに限定されるものではない。また2種類のドーパントを混合する場合はルブレンのようなアシストドーパントをもちいてホスト色素からのエネルギーを効率良く移動して色純度の向上した赤色発光を得ることも可能である。いずれの場合も高輝度特性を得るためには、蛍光量子収率が高いものをドーピングすることがより好ましい。

【0051】

必要に応じ、用いるドーパントの量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、通常ホスト材料に対して20質量%以下で用いる。好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは3質量%以下である。発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。

用いうるホスト材料としては、例えば前述した電子輸送性材料や正孔輸送材料に挙げた発光物質を使用することが出来る。好ましくは例えばトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、トリフェニルアミン類、ビス（N-アリルカルバゾール）またはビス（N-アルキルカルバゾール）類、ピラ

ゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体に代表される複素環化合物などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらは単独でも用いられるが、異なる材料を積層または混合して使用しても構わない。

正孔輸送性発光層は発光性を有する正孔輸送層、電子輸送性発光層は発光性を有する電子輸送層とも言い換えられ、正孔輸送層、発光層、電子輸送層に使用しうる物質から適宜選択し使用できる。

【0052】


以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔輸送性発光層、電子輸送性発光層、正孔阻止層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリ（メチル）（メタ）アクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに溶解もしくは分散させて用いることも可能である。

【0053】

有機薄膜の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法や溶媒や樹脂等に溶解・分散させてコーティングする方法（スピンコート、キャスト、ディップコートなど）、LB法、インクジェット法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。各層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、0.5～5000 nmの間で選ばれる。好ましくは1～1000 nm、より好ましくは5～500 nmである。

【0054】

発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホ



スト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。

【0055】


本発明において、電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにすることが好ましい。

【0056】

一般式(1)で表される化合物は、例えば従来から用いられている青色～緑色の発光材料と併用することにより白色発光させることもできる。好ましい青色～緑色の発光材料としては例えば、スチルベン系化合物、キノリン系化合物が挙げられる。併用の方法としては、前記青色～緑色または青色と緑色の発光材料を用いた発光素子と、式(1)で表される化合物を用いた赤色～オレンジの発光素子とを同時に発光させてもよいし、前記青色または青色と緑色の発光材料と式(1)で表される化合物を併用した白色に発光する発光素子としてもよい。後者のよりよい形態は、前記青色～緑色または青色と緑色の発光材料をホスト材料とし、式(1)で表される化合物をドーパント材料として用いる方法である。また、ホスト材料に対して式(1)で表される化合物を通常0.01～2質量%、更には0.1～0.5質量%程度用いるのが好ましい。このような形態をとることにより、各発光材料の劣化の度合いが平均化され、白色発光素子としての寿命が延びる。

【0057】

本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300 μ m以下の四角形もしくは円形の画素が用いられ、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合に



は、赤、緑、青の画素を並べて表示させる必要がある。このカラー表示は、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリックスの駆動方法としては、線順次駆動方法（パッシブタイプ）やアクティブマトリックスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリックスの方が優れるので、用途によって使い分ければよい。

【0058】

本発明におけるセグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0059】

本発明の発光素子はバックライトとしても好適に用いることができる。この場合、有色光を発するものでも白色光を発するものでもいずれでも使用できる。また、照明としても好適に用いることができる。白色光を発するものを得るには、他の従来から用いられている青色～緑色の発光材料を前記したように併用し、それぞれ同時に発光させることにより白色光が得られる。特にバックライトや照明に用いる場合は、演色性を考慮して青色と緑色の発光材料を併用するのが望ましく、直視型の表示に用いる場合は、青色～緑色の発光材料のみと併用してもよい。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ機器、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトは、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であるが本発明の発光素子を用いたバックライトは、薄型、軽量が特徴になる。

【0060】

本発明の発光素子は、色純度の高い橙色または赤色の発光を与え、低エネルギーでも十分な輝度を有する。また、従来から用いられている青色～緑色の発光材

料と併用することにより白色発光させることもできる。

また本発明の製造方法により、純度の良い縮合多環系化合物が得られ、また精製による純度の向上も容易になった。さらには、好ましい態様では溶剤中で反応を行うため、作業性についても大幅に改善される。

【0061】

【実施例】

以下、実施例および比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を、また%は質量%をそれぞれ表す。

【0062】

合成例 1

(表1におけるNo. 3の化合物の合成)

(1) 窒素雰囲気下、4-エチルフェノール3部と水酸化カリウム1.3部をトルエン60部に溶解し、加熱還流した。5時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と1,5-ジクロロアントラキノンを2部及び銅粉末0.6部をDMF10部に溶解し、3時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し、中間体である1,5-ビス(4-エチルフェノキシ)アントラキノンを1.8部を得た。

(2) (1)で得られた中間体0.5部と無水塩化アルミニウム6部、ハイドロキノンを0.7部及び塩化ナトリウム4.8部の混合物を、180℃で10分さらに160℃で15分加熱攪拌した。反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過しハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で処理した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物(No. 3の化合物)0.1部を得た。この化合物の分子量は414である。

質量分析値: 414 (サーモクエスト社SSQ-7000にて測定)

吸収極大 (3.3×10^{-4} M、DMF中): 507 nm、542 nm

励起波長が 566 nm のときの発光極大 (3.3×10^{-4} M、DMF 中) : 585 nm、609 nm

【0063】

合成例 2

(表 1 における No. 9 の化合物の合成)

(1) 窒素雰囲気下、4-フェニルフェノール 4.3 部と水酸化カリウム 1.5 部をトルエン 80 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 2 部及び銅粉末 0.6 部を DMF 10 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を 2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し、中間体である 1,5-ビス(4-フェニルフェノキシ)アントラキノン 0.6 部を得た。

(2) 得られた中間体 0.6 部と無水塩化アルミニウム 6 部、ハイドロキノン 0.7 部及び塩化ナトリウム 1.2 部の混合物を、180℃で 10 分さらに 160℃で 15 分加熱攪拌した。反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過しハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で処理した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物 (No. 9 の化合物) 0.1 部を得た。この化合物の分子量は 510 である。

質量分析値: 510 (サーモクエスト社 SSQ-7000 にて測定。以下同様)

吸収極大 (3.3×10^{-4} M、DMF 中) : 521 nm、558 nm

励起波長が 585 nm のときの発光極大 (3.3×10^{-4} M、DMF 中) : 604 nm、630 nm

【0064】

合成例 3

(表 1 における No. 10 の化合物の合成)

化合物 No. 9 の合成における 4-フェニルフェノールの代わりに 2-フェニルフェノールを用いた以外は合成例 2 と同様に合成し、中間体 (1,5-ビス(2-フェニルフェノキシ)アントラキノン) 3 部を得、さらに得られた中間体 1 部

を用いて同様の製造法にて目的の化合物 (No. 10 の化合物) 0.1 部を得た。
この化合物の分子量は 510 である。

質量分析値: 510

吸収極大 ($3.3 \times 10^{-4} \text{M}$ 、DMF 中): 518 nm、554 nm

励起波長が 581 nm のときの発光極大 ($3.3 \times 10^{-4} \text{M}$ 、DMF 中): 601 nm、624 nm

【0065】

合成例 4

(表 2 における No. 76 の化合物の合成)

(1) 窒素雰囲気下、ベンゼンチオール 3.3 部と水酸化カリウム 1.9 部をトルエン 70 部に溶解し、加熱還流した。4 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 3.5 部及び銅粉末 0.6 部を DMF 20 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を 2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体である、1,5-ビス (フェニルチオ) アントラキノン 3.1 部を得た。

(2) 得られた中間体 1 部と無水塩化アルミニウム 12 部、ハイドロキノン 1.2 部及び塩化ナトリウム 2.4 部の混合物を、130℃で 150 分加熱攪拌した。反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過しハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で処理した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物 (No. 76 の化合物) 0.1 部を得た。この化合物の分子量は 390 である。

質量分析値: 390

吸収極大 ($3.3 \times 10^{-4} \text{M}$ 、DMF 中): 536 nm

励起波長が 577 nm のときの発光極大 ($3.3 \times 10^{-4} \text{M}$ 、DMF 中): 618 nm

【0066】

合成例 5

非特許文献1の方法に準じてNo. 44の化合物を合成した。

攪拌器、温度計、還流冷却器を備えた50mlの4口フラスコに、無水塩化アルミニウム13.5部、食塩2.7部、実施例1の(1)で得られた1,5ビス(1-ナフチルオキシ)アントラキノンを1部を加え、180℃で10分さらに145℃で15分間加熱攪拌した。反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で処理した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、粉末0.1部を得た。この化合物の分子量は458である。質量スペクトルより、目的物と共に、副生成物である塩化物が検出された。目的物に塩素が1分子付加した化合物をC1、2分子付加した化合物をC1₂とし、下記質量分析値の後ろに括弧書きで示した(以下同様に記す)。

質量分析値: 458、492 (C1)、526 (C1₂)

融点: 278~293℃

【0067】

実施例1

(本発明によるNo. 44の化合物の合成)

(1) 窒素雰囲気下、1-ナフトール50部と水酸化カリウム17部をトルエン500部に溶解し、加熱還流した。4時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と1,5-ジクロロアントラキノンを24部及び銅粉末7.2部をDMF500部に溶解し、5時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体である1,5-ビス(1-ナフチルオキシ)アントラキノンを21部を得た。

(2) 攪拌器、温度計、還流冷却器を備えた500mlの4口フラスコに、硫酸84部、酢酸126部、(1)で得られた中間体21部を加え、135℃で4時間加熱攪拌した。反応液を氷水1.2lに投入し30分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析

することにより、目的の化合物（化合物 No. 12）2部を得た。この化合物の分子量は458である。質量分析及び¹H-NMR等により目的物が純度よく生成していることを確認した。

質量分析値: 458

融点: 331~332℃

¹H-NMR(CDCl₃, TMS), 7.10(d, 2H), 7.40(dd, 2H), 7.52-7.65(m, 6H), 7.84(dd, 2H), 8.18(d, 2H), 8.28(d, 2H), 8.52(dd, 2H)

吸収極大 (3.3 × 10⁻⁴M、DMF中): 572 nm、

励起波長が587 nmのときの発光極大 (3.3 × 10⁻⁴M、DMF中): 607 nm、641 nm

【0068】

合成例5に比べて、実施例1で得られた化合物は、副生成物が少なく比較的純度の良い縮合多環系化合物が得られ、また精製による純度の向上も容易になった。さらには、溶剤中で反応を行うため、作業性についても大幅に改善され、また反応のスケールを大きくすることも可能になった。

【0069】

合成例6

(No. 40の化合物の合成)

非特許文献1の方法に準じてNo. 40の化合物を合成した。

攪拌器、温度計、還流冷却器を備えた50mlの4口フラスコに、無水塩化アルミニウム13.5部、食塩2.7部、実施例1の(1)で得られた1,5-ビス(2-ナフチルオキシ)アントラキノン1部を加え、180℃で10分さらに145℃で15分間加熱攪拌した。反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で処理した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、粉末0.1部を得た。この化合物の分子量は458である。質量スペクトルより、目的物と共に、副生成物である塩化物が検出された。

質量分析値: 458、492 (C1)

【0070】

実施例 2

(本発明によるNo. 40の化合物の合成)

(1) 窒素雰囲気下、2-ナフトール50部と水酸化カリウム17部をトルエン500部に溶解し、加熱還流した。4時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と1,5-ジクロロアントラキノン24部及び銅粉末7.2部をDMF500部に溶解し、5時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体である1,5-ビス(2-ナフチルオキシ)アントラキノン19部を得た。

(2) 攪拌器、温度計、還流冷却器を備えた30mlの4口フラスコに、メタンスルホン酸25部、(1)で得られた中間体1部を加え、140℃で5時間加熱攪拌した。反応液を氷水200mlに投入し30分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物0.1部を得た。この化合物の分子量は458である。質量分析及び¹H-NMR等により目的物が純度よく生成していることを確認した。

質量分析値: 458

¹H-NMR(DMSO, TMS), 7.09(d, 2H), 7.58(d, 2H), 7.31(dd, 2H), 7.41(dd, 2H), 7.51(dd, 2H), 7.59(d, 2H), 7.72(d, 2H), 8.01(d, 2H), 8.09(d, 2H)

【0071】

実施例 3

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(東京三容真空(株)製、14Ω/□以下)を25×25mmに切断、エッチングを行った。得られた基板を中性洗剤で10分間超音波洗浄、イオン交換水で5分×2回超音波洗浄、アセトンで5分×2回超音波洗浄、続いてイソプロピルアルコールで5分間×2回超音波洗浄し、この基板を素子作製の直前に10分間UV-オゾン洗浄し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が3.0×10⁻⁴Pa以下になるまで排気

した。抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔注入材料として銅フタロシアニンを 10 nm の厚さに蒸着し、引き続き正孔輸送材料として N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン (α -NPD) を 50 nm の厚さに蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に発光材料として表 1 における No. 1 の化合物を 30 nm の厚さに蒸着して発光層を形成し、次に電子輸送層としてトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (AlQ3) を 30 nm の厚さに蒸着した。さらに Mg-Ag (91:9%) 合金を 200 nm 蒸着して陰極を形成し、2×2 mm 角の発光素子を作製した。

この発光素子は、16 V で 90 cd/m² のダークスポットの無い均質な発光が得られた。そのときの発光色は XYZ 表色系色度座標において ($x=0.57$, $y=0.41$) (以下同様) の赤橙色を示した。

【0072】

実施例 4

実施例 3 と同様にして処理した基板に、抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔輸送材料として N, N'-ジフェニル-N, N'- α -ナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン (α -NPD) を 50 nm の厚さに蒸着し正孔輸送層を形成した。次に発光材料のうちホストとしてトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (AlQ3) を、ドーパントとしてホストに対して 2.5% になるように No. 1 の化合物を 30 nm の厚さに共蒸着し発光層を形成した。引き続き、電子輸送層としてトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (AlQ3) を 30 nm の厚さに蒸着した。次に Mg-Ag (91:9%) 合金を 200 nm 蒸着して陰極を形成し、2×2 mm 角の発光素子を作製した。

この発光素子は 18 V で 3320 cd/m² のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m² のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.55, 0.45) の橙色を示した。

【0073】

実施例 5

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに表 1 における No. 3 の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例 3 と同様にして発光素子を

作成した。

この発光素子では 20 V で 432 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m^2 のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.55、0.45) の橙色を示した。

【0074】

実施例 6

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに表 1 における No. 9 の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例 3 と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子では 16 V で 3480 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m^2 のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.62、0.37) の赤橙色を示した。

【0075】

実施例 7

実施例 1 と同様にして処理した基板に、抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔輸送材料として N, N'-ジフェニル-N, N'- α -ナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン (α -NPD) を 50 nm の厚さに蒸着し正孔輸送層を形成した。次に発光材料として表 1 における No. 9 の化合物を 30 nm の厚さに蒸着し、電子輸送層として トリス (8-キノリノラト) アルミニウム (AlQ3) を 30 nm の厚さに順次蒸着した。次に Mg-Ag (91:9%) 合金を 200 nm 蒸着して陰極を形成し、 $2 \times 2 \text{ mm}$ 角の発光素子を作製した。

この発光素子では 18 V で 98 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。そのときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.63、0.36) の赤色を示した。

【0076】

実施例 8

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに No. 44 の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例 3 と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では 17 V で 1220 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発

光が得られた。100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.65、0.35)の赤色を示した。

【0077】

実施例 9

発光材料のドーパントとしてNo. 1の化合物の代わりに合成例6で得られたNo. 40の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例3と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子では19Vで1230 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.63、0.36)の赤色を示した。

【0078】

実施例 10

発光材料のドーパントとして合成例6で得られたNo. 40の化合物を用いホストに対して1%になるように発光素子を作製した以外は、実施例9と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子では16Vで4030 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.61、0.37)の赤色を示した。

【0079】

実施例 11

発光材料のドーパントとして実施例2で得られたNo. 40の化合物を用いホストに対して1%になるように発光素子を作製した以外は、実施例9と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子では16Vで4320 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.64、0.36)の赤色を示した。

【0080】

実施例 12

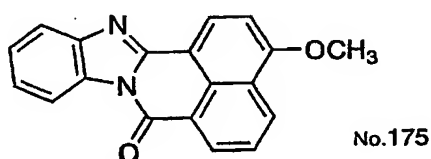
発光材料のホスト材料としてA1Q3の代わりに下記式で示すNo. 175の化

合物を用い、ドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに表 2 における No. 44 の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例 4 と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子では 15 V で 233 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。そのときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.66, 0.34) の赤色を示した。

【0081】

【化15】



【0082】

実施例 13

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに表 1 における No. 10 の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例 4 と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子では 18 V で 2400 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m^2 のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.62, 0.38) の赤橙色を示した。

【0083】

実施例 14

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに表 2 における No. 76 の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例 4 と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子では 19 V で 2810 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m^2 のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.64, 0.36) の赤橙色を示した。

【0084】

実施例 15

発光材料として No. 9 の化合物の代わりに No. 76 の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例 7 と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子では 17 V で 136 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。 100 cd/m^2 のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.63, 0.35) の赤橙色を示した。

【0085】

実施例 16

実施例 1 と同様にして処理した基板に、抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔輸送材料として N, N'-ジフェニル-N, N'- α -ナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン (α -NPD) を 50 nm の厚さに蒸着し正孔輸送層を形成した。次に発光材料のホストとして 4, 4'-ビス (ジフェニルビニレニル) -ビフェニル (DPVBi) を、ドープアントとしてホストに対して 0.42% になるように No. 9 の化合物を 30 nm の厚さに共蒸着し発光層を形成し、次に電子輸送層として トリス (8-キノリノラト) アルミニウム (AlQ3) を 30 nm の厚さに順次蒸着した。次に Mg-Ag (91:9%) 合金を 200 nm 蒸着して陰極を形成し、 $2 \times 2 \text{ mm}$ 角の発光素子を作製した。

この発光素子では 18 V で 13500 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。 4500 cd/m^2 のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.38, 0.35) の白色を示した。

【0086】

【発明の効果】

本発明は、色純度が高く高輝度の、橙色～赤色の発光素子を提供できるものである。また、従来から用いられている青色～緑色の発光材料と併用することにより効率の高い白色発光が期待できる。更に本発明方法によれば、純度の良い縮合多環系化合物が得られ、また精製による純度の向上も容易である。さらには、好ましい態様では溶剤中で反応を行うため、作業性についても大幅に改善される。

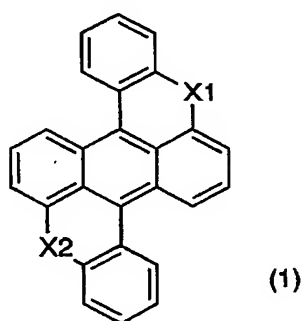
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気エネルギーの利用効率が高く、高輝度かつ高色純度の橙色～赤色および白色発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の間に発光層を含む有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は少なくとも下記一般式（1）に示す基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子。

【化1】



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-181925
受付番号	50301061306
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 6月26日

特願2003-181925

出願人履歴情報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名

日本化薬株式会社